

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-74985

(43)公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 35/20			H 0 1 L 35/20	
C 2 3 C 14/28			C 2 3 C 14/28	
H 0 1 L 35/34			H 0 1 L 35/34	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-229636

(22)出願日 平成 8 年(1996) 8月30日

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号

(72)発明者 西野 仁

大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号

大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 森崎 弘康

大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号

大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 山田 良行

京都府京都市下京区中堂寺南町17 株式会

社関西新技術研究所内

(74)代理人 弁理士 北村 修 (外 1 名)

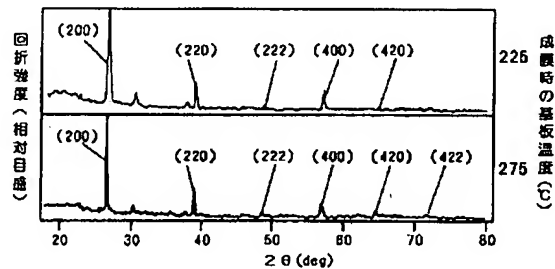
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱電材料の作製方法

(57)【要約】

【課題】 製造工程の簡略化、熱電材料として性能の良化等を達成できるテルル化鉛系材料を得ることができる熱電材料の作製方法を得る。

【解決手段】 鉛を主成分とする第1ターゲットと、テルルを主成分とする第2ターゲットを作製するとともに、減圧真空維持される成膜室内に、成膜対象の基板に対向して第1、第2ターゲットを配設し、第1、第2ターゲットにレーザー光を照射して第1、第2ターゲットよりそれぞれブルームを発生させて基板上に蒸着させて、熱電材料を作製する。



Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テルル化鉛を主成分とする熱電材料を、レーザーアブレーション法により作製する熱電材料の作製方法。

【請求項2】 鉛を主成分とする第1ターゲットと、テルルを主成分とする第2ターゲットを作製するとともに、減圧真空維持される成膜室内に、成膜対象の基板に対向して前記第1、第2ターゲットを配設し、前記第1、第2ターゲットにレーザー光を照射して前記第1、第2ターゲットよりそれぞれブルームを発生させて前記基板上に蒸着させて、前記熱電材料を作製する請求項1に記載の熱電材料の作製方法。

【請求項3】 所定の組成比のテルル化鉛を含有するテルル化鉛ターゲットを作製するとともに、減圧真空維持される成膜室内に、成膜対象の基板に対向して前記テルル化鉛ターゲットを配設し、前記テルル化鉛ターゲットにレーザー光を照射して前記テルル化鉛ターゲットよりブルームを発生させて前記基板上に蒸着させて、前記熱電材料を作製する請求項1に記載の熱電材料の作製方法。

【請求項4】 前記レーザーアブレーション法を適応するに、前記レーザー光の波長を $193\sim 1064\text{nm}$ に、レーザーエネルギー密度を $10\sim 10\text{万}\text{mJ}/\text{cm}^2$ に、前記成膜室内の真空度を $5\text{Torr}$ より高く設定し、前記基板の温度を室温から $920^\circ\text{C}$ の範囲内に設定して前記熱電材料を作製する請求項2または3に記載の熱電材料の作製方法。

【請求項5】 前記レーザーアブレーション法を適応するに、前記レーザー光の波長を $193\sim 350\text{nm}$ に、レーザーエネルギー密度を $10\sim 10\text{万}\text{mJ}/\text{cm}^2$ に、前記成膜室内の真空度を $5\text{Torr}$ より高く設定し、前記基板の温度を $200^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ の範囲内に設定して前記熱電材料を作製する請求項2または3に記載の熱電材料の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 今日、熱電材料が、その有用性から注目されている。このような熱電材料は、例えば、ペルチエ効果を利用した冷房、ペルチエ効果を利用した冷暖房、ペルチエ効果を利用した温度制御、ゼーベック効果を利用した熱発電、ゼーベック効果を利用した熱あるいは赤外線センサ等の分野に利用できる。このような熱電材料にあって、これを薄膜あるいは小型の素子とする場合は、例えば、ICなど半導体素子と一体化した薄膜冷却素子、半導体レーザーの一体型冷却素子、光学素子の温度制御素子、プリンタヘッドの温度制御素子、腕時計の電池、さらには赤外線センサ、流量センサ等の熱電変換を利用した各種センサ等として利用することができる。さて、本願は、このような熱電材料の中で、今日、その適用温度範囲との関係から注目されてい

る、テルル化鉛系の熱電材料を作製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 この種の熱電材料の作製方法としては、結晶成長法及び粉末焼結法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 結晶成長法は、結晶系の結晶成長で所定の組成の材料を作製できる。しかし、テルル化鉛結晶は、結晶成長して得られたインゴットの表面が平滑でなく、また、凝固方向に成分のばらつきがある。従って、実質上使用できる組成が安定した部分は、意外と少なく、歩留まりが悪い。さらに、このようにして得られたバルク体を、素子化するためには、スライシング、ダイシング工程などの煩雑な工程を経る必要がある。また、このような工程を経ると、結晶自体が著しく脆いため、割れや欠けが生じ、素子化には大きな難点がある（実質上不可能である）。さらに上述の様に、歩留まりが悪くなる。一方、粉末焼結法を採用することも提案されている。この方法は、その製法上、固溶体形成工程、粉碎工程、粒子径篩い分け工程、焼結工程、スライシング工程を経る必要があり、工程が、結晶成長法と同様に煩雑である。さらに、粉碎工程で酸素等が材料内に混入しやすい、従って、結晶成長法による熱電材料に比べると、性能が劣るのが現状である。このような焼結法によって製作される熱電材料のモルフォロジーは、粉碎された粒子の形状を反映して、一般に、グレイン構造を有する。このグレイン構造は、熱電材料としてみた場合、熱伝導を阻害し、性能指数を向上させる好ましい構造である。従って、焼結法にあっては、その粉碎工程での粒径をサブミクロンにまで低下させ、モルフォロジーの良好な熱電材料を得る試みがなされている。しかしながら、この方法にあっては、粒子径を小さくすれば、熱伝導率が低くなるものの、工程が煩雑になるとともに不純物としての酸素の混入率が高くなり、性能が低下しやすいという欠点を有している。

【0004】 一方、上記のような結晶成長法もしくは粉末焼結法によって得られたバルク体に、白金等の材料からなる電極を設ける場合、テルル化鉛の使用温度は比較的高温（ $250^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ の範囲）であるため、バルク体に対する電極のはんだ付けが困難である。結果、現状では、バルク体に電極材を押し付けて、熱電材料と一体化している。しかしながら、このような構造を取る場合は、熱電材料と電極との馴染みが悪く、十分な性能が発揮されているとはいえない。

【0005】 本発明の目的は、製造工程の簡略化、熱電材料として性能の良化等を達成できるテルル化鉛系材料を得ることができる熱電材料の作製方法を得ることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成できる本願の熱電材料の作製方法に於ける第1の特徴手段は、

請求項1に記載するように、レーザーアブレーション法によりこの熱電材料を作製することにある。本願手法により、テルル化鉛系の熱電材料を作製する場合にあっては、真空室内にテルル化鉛の膜を形成する基板を配設するとともに、この基板に対向して、鉛もしくはテルルを別個に、もしくはそれらの両方を含有するターゲットを備え、ターゲットにレーザー光を照射して、ターゲットからブルームを発生させて、基板上に蒸着（堆積）させて、所定の組成のテルル化鉛を得る。このような手法で、テルル化鉛が得られることは、今般、発明者が初めて確認した新知見である。従って、本願の手法にあっては、テルル化鉛の膜を備えた素子を直接形成でき、素子化が容易であり、工程の大幅な簡略化を達成できる。さらに、ターゲットには、素子を組成すべき材料以外の元素（例えば酸素）を取り込むこと無しに、その作製を進めることができるため、材料内に不純物が混入する等の問題を発生することもない。一方、先にも説明したように、熱電材料としては、そのモルフォロジーがグレイン構造を取ることが好ましいが、一般に、レーザーアブレーション手法を取る場合は、材料がグレイン構造となり、この点からも、良好な熱電特性を得ることができる。さらに、本願の熱電材料に対して電極を設けるにあたっては、同様に薄膜形成手法を採用することにより、熱電材料と電極間において、その界面特性の良好なものを得ることができる。

【0007】さて、上記のようにしてテルル化鉛系の熱電材料をレーザーアブレーション手法により作製する場合には、請求項2に記載されているように、下記の手法を取ることが好ましい。これが、本願の第2の特徴手段に係わる。即ち、作製にあたって、鉛を主成分とする第1ターゲットと、テルルを主成分とする第2ターゲットを別個に用意する。そして、減圧真空維持される成膜室内に、成膜対象の基板に対向して前記第1、第2ターゲットを配設し、前記第1、第2ターゲットに、それぞれレーザー光を照射して前記第1、第2ターゲットよりそれぞれブルームを発生させて基板上に蒸着させて、前記熱電材料を作製する。このような方法による場合も、先に説明したように、レーザーアブレーション手法により薄膜を、基板上に形成でき、熱電材料の素子化を達成できる。しかも、この場合は、ターゲットを別個の組成のものとし、それらの両者からブルームを発生させて熱電材料を形成できるため、両方のターゲットからの蒸着（堆積）量を制御することができ、目的組成に合致した膜を形成することができる。

【0008】さらに、上記のようにしてテルル化鉛系の熱電材料をレーザーアブレーション手法により作製する場合には、請求項3に記載されているように、下記の手法を取ることが好ましい。これが、本願の第3の特徴手段に係わる。即ち、作製にあたって、テルル化鉛を所定の組成比で含有するターゲットを作製するとともに、減

圧真空維持される成膜室内に、成膜対象の基板に対向してターゲットを配設し、ターゲットにレーザー光を照射してターゲットよりブルームを発生させて基板上に蒸着させて、熱電材料を作製するのである。このような方法による場合も、先に説明したように、レーザーアブレーション手法により薄膜を、基板上に形成でき、熱電材料の素子化を達成できる。しかも、この場合は、単一のターゲットを用意するだけで、このターゲットにレーザー光を照射して、ブルームを発生させて熱電材料を形成できる。

【0009】さらに、上記のように、レーザーアブレーション法を適応して熱電材料を作製する場合に、その作製条件は、請求項4に記載されているように、レーザー光の波長を193～1064nmに、レーザーエネルギー密度を10～10万 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ に、成膜室内の真空度を5Torrより高く設定し、基板の温度を室温から920℃以下に設定して前記熱電材料を作製することが好ましい。これが、本願の第4の特徴手段である。レーザーアブレーションを適応する場合、レーザー光の波長、レーザーエネルギー密度、成膜室内の真空度、さらには、その成膜温度を上記の範囲内に選択することが好ましいが、それぞれの上限、下限を超えると以下のような問題が発生しやすく、問題を発生する場合もある。レーザー光の波長に関しては、1064nmより長波長だと組成ずれが大きくなり制御しにくい、一方、193nmより短波長だと、レーザー光の扱いが困難になる。レーザーエネルギー密度が10 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ より小さいと、形成速度が極端に低下し、アブレーションしにくくなる。一方、10万 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ より大きいと、形成が早すぎ、グレイン構造が崩れ、性能指数が低下しやすい。成膜室内の真空度が5Torrより低い（圧力が高く真空度が悪い）と、アブレーションを安定して行い難い。一方、真空度は高ければ高い方が良いが、10<sup>-9</sup>Torrより高く（圧力が低く真空度が良い）維持することは、現状では、実用的でなく、設備系が高価となりやすい。成膜基板温度は低くても形成速度が低下することはないが、温度が高くなりすぎると、基板から形成物の再蒸発が起こり、組成ずれが起こり易くなる。温度が室温（常温）より低い場合においてもマイナス効果はないが、作製にあたって冷却する必要はない。さらに、920℃より高いと、テルル化鉛系では融点を越えるため、組成ずれが著しくなり、成膜に不適となる。さらに、レーザー光の繰り返し数に関しては、これが高ければ高い程、その生産性は向上できる。

【0010】上記のように、レーザーアブレーション法を適応して熱電材料を作製する場合に、その作製条件は、請求項5に記載されているように、レーザー光の波長を193～350nmに、レーザーエネルギー密度を10～10万 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ に、成膜室内の真空度を5Torrより高く設定し、基板の温度を200℃～400

℃に設定して熱電材料を作製することが好ましい。これが、本願の第5の特徴手段である。この場合に関しても、上限及び下限を超えた場合の発生しやすい問題を指摘すると、レーザー光の波長に関しては、350nmより長波長だと成膜はできるものの、レーザー光が可視光領域に近づくため、励起レベルが多くなり、熱励起と同様な状態となりやすく、質の良好なラジカルの形成が阻害されやすく高特性・均質な膜を得ることが難しい。一方、193nmより短波長だと、先と同様に、レーザー光の扱いが困難になる。レーザーエネルギー密度、成膜室内の圧力に関しては、これまでの説明と同様である。さらに、成膜温度に関しては、200℃以下だと、鉛もしくはテルル単独の結晶層が形成されることがある。一方、400℃以上だと、テルル化鉛相の組成の制御が所望の状態を得にくくなりやすい。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本願の実施例を以下に説明する。説明にあたっては、レーザーアブレーション装置1の構成、レーザーアブレーション条件について説明する。

#### 【0012】1 レーザーアブレーション装置1

図1にレーザーアブレーション装置1を使用して、シリコン基板3上にテルル化鉛を主成分とする熱電材料2を作製している状況を示している。装置1は、ネオジウム(Nd<sup>+</sup>) YAGレーザー4を備えるとともに、このレーザー4から照射されるレーザー光5により、成膜をおこなう成膜室6を備えて構成されている。このYAGレーザー4は、1パルス1000mJのもので、照射面積0.5cm<sup>2</sup>、10Hzのパルス繰り返し数を持つ基本波(1064nm)のものであり、この基本波を非線形光学素子40を用いて266nmに変換して使用する。従って、エネルギーは、1パルス100mJで、エネルギー密度が200mJ/cm<sup>2</sup>に低下したレーザー光となる。装置1には、このレーザー4から照射されるレーザー光5を前記成膜室6内に導くための全反射型のミラー7aとハーフミラー7bとが所定の箇所に備えられて

いる。さらに、成膜室6に設けられる石英入射窓8の手前に、レーザー光成形用の成形用レンズ系9a、9bが備えられ、この成形用レンズ系の手前に、ターゲット10に照射されるレーザー光5のエネルギー密度を必要に応じて調節する減衰装置9c、9dが備えられている。前記成膜室6には、ターゲット10を保持するための一対のターゲット保持台11と、これらの保持台11に対向して設けられ、且つ前記基板3を所定の成膜基板温度に維持可能な基板保持台12を備えている。さらに、成膜室6は、室内を所定の真空度に保持するために、真空ポンプ13を備えた排気機構14を備えている。熱電材料2の作製にあたっては、前記一対のターゲット保持台11夫々に別種のターゲット10を保持するとともに、基板保持台12に基板3を保持して材料の作製をおこなう。この場合に、レーザー光5が、夫々のターゲット10に照射されて(当てられて)、レーザーアブレーションをおこなうことができる。

【0013】熱電材料2の作製にあたっては、原材料である鉛を主成分とする第1ターゲットと、テルルを主成分とする第2ターゲットとが作製される(ここで、各ターゲットは、厳密な意味で単体である必要はない。但し、形成される膜の組成調整に適した組成を有することが好ましい)。作製にあたっては、減圧真空維持される前記成膜室6内に、夫々のターゲット10を成膜対象の基板3対向して配設し、これらのターゲット10にレーザー光5が照射されて、ターゲット10よりブルーム15が発生されて、基板3上に蒸着され、熱電材料が作製される。以上が、本願の方法を採用する場合の装置構成及び熱電材料の概略的な作製状況である。

【0014】上記の装置を使用して、本願手法により、テルル化鉛をレーザーアブレーション法により作製する場合の作製条件と、得られた熱電材料のゼーベック係数を下記した。

#### 【0015】

【表1】

使用したターゲットの組成は、以下のとおりである。

第1ターゲット	鉛 単体
第2ターゲット	テルル 単体
基板材料	S i (100) P 型

PbTe作製条件 (2ビーム: ヤグレーザー)

	試料1	試料2	試料3	試料4
基板温度 (°C)	250	275	300	300
成膜圧力 (Torr)	$5 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$
レーザーエネルギー密度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	80	80	80	70
レーザー周波数 (Hz)	10	10	10	10
成膜時間 (分)	20	20	20	20
ゼーベック係数 (μV/K)	185	185	210	210

【0016】このようにして得られた試料1と試料2に対応する膜のX線回折パターンを図2に示した。これらの図において、ピークは、それぞれ、格子面、200、220、222、400、420、422のものを示しており、結果、レーザーアブレーション法により、テルル化鉛が形成されていることがわかる。この材料は熱電特性を示した。

【0017】上記の試料3、4に対応して、その成膜時のレーザーエネルギー密度を70、80 (mJ/cm<sup>2</sup>) と変化させた場合のX線回折パターンを図3に示した。この場合も、先に説明した格子面にピークが観測され、テルル化鉛が生成されていることが判る。

【0018】〔さらなる実施の形態〕上記の実施の形態にあつては、ネオジウム (Nd<sup>3+</sup>) YAGレーザーを採用したが、エキシマレーザー等を使用してもよい。この

場合の状況を以下に説明する。図4にYAGレーザーの代わりにエキシマレーザーを採用するとともに、単一のターゲットを作製して、レーザーアブレーションをおこなう場合について説明する。この場合は、ターゲットが単一であるため、所定の組成のテルル化鉛ターゲットを作製することとなる。即ち、この場合は、レーザーアブレーションをおこなうに、所定の組成比のテルル化鉛を含有するテルル化鉛ターゲットを作製するとともに、減圧真空維持される成膜室内に、成膜対象の基板に対向してこのテルル化鉛ターゲットを配設し、ターゲットにレーザー光を照射してこのターゲットよりブルームを発生させて熱電材料を作製するのである。この場合の成膜条件及びゼーベック係数を表2に示した。

【0019】

【表2】

PbTe作製条件 (1ビーム: エキシマレーザー)

	試料1	試料2
基板温度 (°C)	250	275
成膜圧力 (Torr)	$5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$
レーザーエネルギー密度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	6000	6000
レーザー周波数 (Hz)	100	100
成膜時間 (分)	5	5
ゼーベック係数 (μV/K)	185	200

【0020】この場合もまた、レーザーアブレーションによりテルル化鉛が形成可能であり、材料は熱電特性を示した。

【0021】さらに、基板としては、シリコン基板の

他、ガラス等、平滑な任意の材料を使用できる。ガラスの場合は、製品が安価となる利点がある。

【0022】上記の実施の形態例においては、ターゲットに照射されるレーザー光のエネルギー密度を調整する

のに、減衰装置を使用して、これをおこなったが、これ以外の方法も採用できる。別の方法としては、レーザー光源をターゲットの数だけ備えておき、これらの光源からの照射光量を変化して調節することも可能である。さらに、上記の実施の形態例において採用しているハーフミラーとして、その透過率・反射率が相対的に調節可能なものを採用してもよい。さらに、例えば図1に示す装置系において、前述の減衰装置に替えて、透過率・反射率の調節が可能なものを採用して、材料の形成に伴って透過比率を変化させることにより材料内の成分の組成比率を変化させることも可能である。即ち、材料の厚み方向に組成が変化した傾斜性材料をも得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 レーザーアブレーション手法により、テルル化鉛系の熱電材料を作製している状態を示す図

【図2】 得られた材料のX線回折パターンを示す図

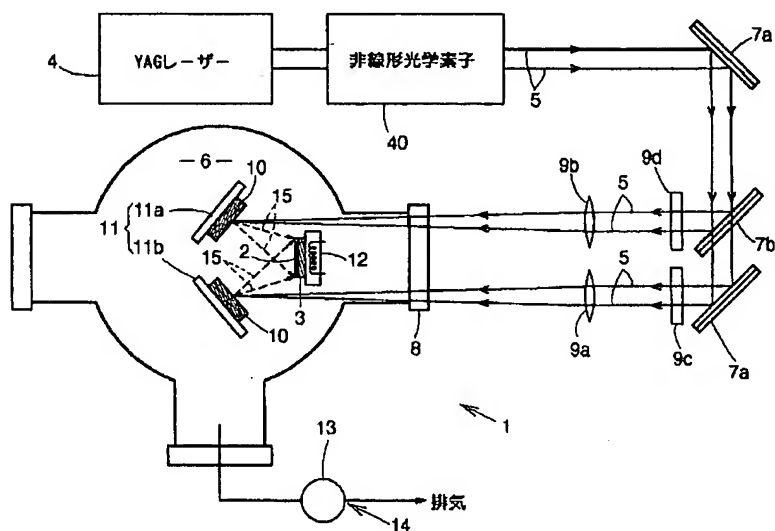
【図3】 得られた材料のX線回折パターンを示す図

【図4】 本願の別実施の形態を示す図

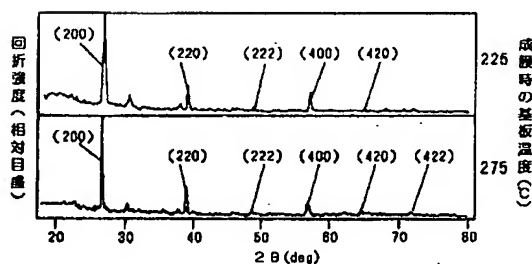
【符号の説明】

- 2 熱電材料
- 3 基板
- 4 レーザー
- 5 レーザー光
- 6 成膜室
- 10 ターゲット
- 15 プルーム

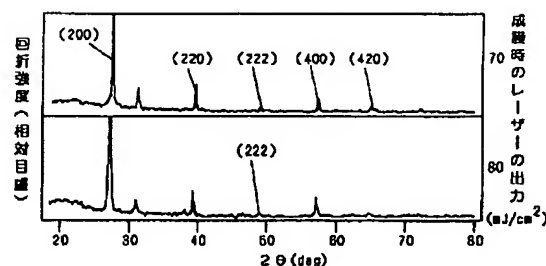
【図1】



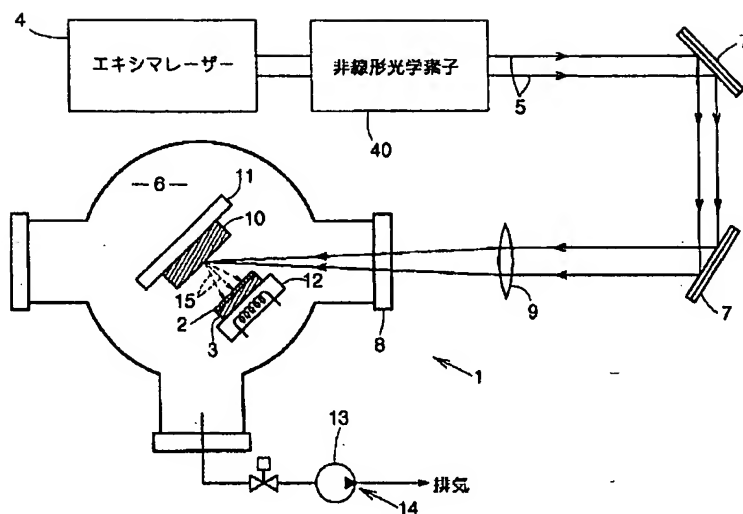
【図2】



【図3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 孝友

大阪府吹田市山田西 2-8 A 9-310

(72)発明者 森 勇介

大阪府交野市私市 8-16-9